



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57066114 A**(43) Date of publication of application: **22 . 04 . 82**

(51) Int. Cl

D01F 6/04(21) Application number: **55143135**(22) Date of filing: **14 . 10 . 80**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(72) Inventor:
**SHINDO MIZUO
YAMAMOTO TAKASHI
FUKUNAGA OSAMU
YAMAMORI HISAYOSHI****(54) POROUS POLYETHYLENE HOLLOW FIBER AND ITS PRODUCTION**

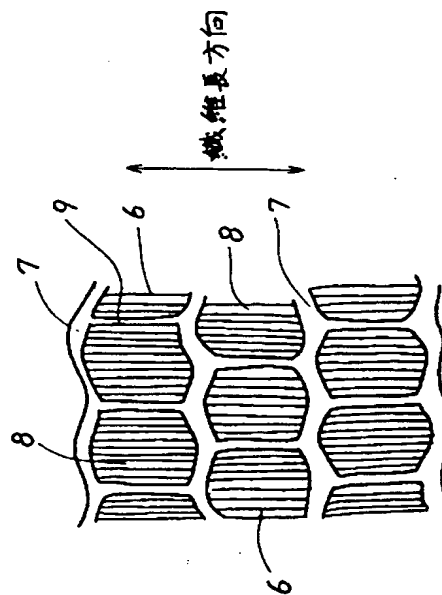
solvent and plasticizer at all.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To titled hollow fiber membrane that has a microlaminated structure having fine pores of relatively large average size and of sharp size distribution, thus being suitably used as a gas-liquid contact membrane for artificial lungs or serum- separation membrane, because of its high filtration efficiency and of no solvent and plasticizer remaining.

CONSTITUTION: In the objective fiber, fine pores of slit or strip shape 8 are formed with microfibrils 6 and knotting parts 7 and the fine pores are piled up through knotting parts 7 to give the laminated structure where the porosity is 30W90vol%. The microfibrile is 0.02W0.3 μ in thickness and 0.1W1.0 μ in length on the average. The average diameter of the fine pores 8 is 0.5W2 μ (measured by means of mercury porosimeter) and the ratio of the length to the width is 3W50. The width of the fine pores is 0.3W5 times the average thickness of the microfibrile. The fiber is made from a high-density polyethylene of 1W15 melt index, 0.960g/cm³ density and less branching by no use of



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-66114

⑤ Int. Cl.³
D 01 F 6/04

識別記号

庁内整理番号
6768-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月22日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 多孔質ポリエチレン中空糸及びその製造法

⑯ 特 願 昭55-143135

⑰ 出 願 昭55(1980)10月14日

⑱ 発 明 者 進藤瑞生

大竹市黒川3丁目3番1-203

⑲ 発 明 者 山本隆

大竹市黒川3丁目2番5-401

⑳ 発 明 者 福永修

大竹市黒川3丁目2番3-305

㉑ 発 明 者 山森久嘉

大竹市黒川3丁目2番2-302

㉒ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉓ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質ポリエチレン中空糸及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- 1) 微小空孔が中空糸内壁面より外壁面へ相互につながり積層構造を有し、該微小空孔が下記の構造で特徴づけられ、空孔率が30~90 Vol % の多孔質ポリエチレン中空糸。

- (1) 繊維長方向に配列したマイクロファイブリルと該マイクロファイブリルに対してほぼ直角に連結した結節部より形成される短冊状微小空孔であり

- (2) 該マイクロファイブリルの平均的な太さ(\bar{d}_M)と平均的な長さ($\bar{\ell}_M$)が

$$\bar{d}_M = 0.02 \sim 0.3 \mu$$

$$\bar{\ell}_M = 0.5 \sim 3.0 \mu$$

であり

- (3) 該結節部の繊維長方向への平均的な長さ($\bar{\ell}_K$)が

$$\bar{\ell}_K = 0.1 \sim 1.0 \mu$$

であり

- (4) 短冊状微小空孔の平均的な巾(\bar{d}_V)と平均的な長さ($\bar{\ell}_V$)が

$$\bar{d}_V / \bar{d}_M = 0.3 \sim 5$$

$$\bar{\ell}_V / \bar{\ell}_M = 3 \sim 50$$

の関係にあり

- (5) 水銀ポロシメーターで測定した微小空孔の平均孔径が $0.5 \sim 2 \mu$

である。

- 2) 密度が、少なくとも 0.960 好ましくは 0.965 g/cm^3 以上であるポリエチレンから賦形された特許請求の範囲第1項記載の多孔質中空糸。

- 3) 多孔質ポリエチレン中空糸を製造する方法に於て

- (1) $1 \sim 15$ のメルトインデックス (MI 値) 及び少なくとも 0.960 好ましくは 0.965 以上の密度を有する本質的に分枝の少ない

高密度ポリエチレンを用い

- (3) ポリマーの融点より約20℃以上でありかつ約80℃以上越えない範囲の温度領域において
- (4) 中空糸製造用ノズルを用いて紡糸ドラフト100～10000の範囲で熔融紡糸し
- (5) 得られた高配向結晶性未延伸中空糸を必要に応じてポリマー融点以下でアニール処理を行なった後
- (6) 40℃以下の温度に保たれた50mm以下好ましくは25mm以下の延伸区間で1秒につき50%以上の延伸速度で5～80%冷延伸を行ない
- (7) 次に80～125℃の温度領域において1段又は多段に熱延伸を行ない、その際冷延伸及び熱延伸を合せた総延伸量が100～700%の範囲であり
- (8) しかる後に必要に応じて100～125℃の温度領域において熱セットを行なうこと

一方ポリエチレンが中空形態の多孔質膜に成型可能であることもusp 3,423,491号明細書、usp 4,020,230号明細書、イスラエル国a. t. ramo to plastics Ltd社発行の多孔性プラスチックチューブに関するテクニカルインフォメーションブレット(1976年2月及び3月発行)及び特開昭52-137026号明細書等に記載されている。

usp 3,423,491号及びusp 4,020,230号はいずれも、ポリエチレンに低分子量のエステル、スルホラン、ポリグリコール等特定の可塑剤を配合した融解性混合物を加熱融解し、中空形態に賦型した後、ポリエチレンに対する非溶媒で、可塑剤を抽出することにより貫通した多孔構造をもたせたものであり、可塑剤抽出を行う条件によつてusp 3,423,491号では75%以上の塩排除率を示す逆浸透性微細孔をもつたポリエチレン多孔質中空糸を、又usp 4,020,230号では、およそ30Åの回転半径をもつアルブミンの透過を約95%以上阻止出来る

を特徴とする多孔質ポリエチレン中空糸の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエチレンより成り、繊維長方向に配列したマイクロファイブリルと、それに対してほぼ直角に存在する結節部により形成された短冊状微小空孔が互いにつながりあい積層したマイクロ構造を有する各種の物質分離に適した新規な多孔性中空糸膜及びその製造法に関する。

ポリエチレンが貫通した微細孔を有する多孔質膜に成型可能であることは既に公知である。

usp 3,679,538号には密度0.96g/cm³、MI値0.7のポリエチレンが貫通孔を有する平膜に成型可能であることが開示されている。これによれば熔融したポリエチレンを175～225℃の温度領域においてT-ダイより押出し、急冷後延伸することによつて膜面に貫通した微細孔が生成することが記されている。しかし生成した多孔質のポリエチレン膜の膜性能、微細孔構造については明らかではない。

有効

最大微孔半径約50Å以下の多孔質ポリエチレン中空糸が製造されることが示されている。しかしこれらの発明は上述した如く、ポリエチレンに大量の可塑剤を配合し加熱融解して賦型した後、溶媒により可塑剤のみを抽出することにより多孔構造を生じせしめるものであり、工業的に見れば工程が複雑な上に抽出溶媒の回収、それにとりなり公害防止への投資等を考えなければならず、低コストの工業多孔質膜を提供するには誠に不合理な製造法と言わざるを得ない。さらにこのような溶媒を用いる製造法では製品に使用した可塑剤あるいは溶媒が残留する心配があり、例えばメデイカル、衛生、食品等の用途に使用するには問題となる場合が多い。又該発明における細孔径分布は電子顕微鏡の観察ではほぼ球形で約0.1～1μmの範囲にあるにも拘らず、戸過実験による有効最大微孔半径は0.005μm(50Å)以下と非常に小さいことが示されている。このことは、可塑剤を抽出することによつて生成する抜け殻の微細孔のミク

ロ構造は1つ1つの微細孔は球形に近く、その隣の微細孔の連結部が非常に小さくその連結部が透過物質の太きさを決め、さらには連続してつらなっていない、インクボットの形状の微細孔も多く存在することに起因すると考えられ、膜の空孔容積が物質の透過に対して効率的に活用されにくい、微細孔径の分布の大きい膜構造であることを意味する。

一方特開昭52-137026号明細書にはポリエチレンを溶融紡糸し、熱処理と延伸することにより水銀ポロシメーター法による細孔径が $0.01 \sim 0.5 \mu$ 、 N_2 ガスの透過量が $45.6 \sim 45.60000 g/m^2 hr atm$ の値を有する微孔性中空糸が得られることが示されており、特に実施例には微細孔径 $0.02 \sim 0.2 \mu$ 、空孔率 $5 \sim 23\%$ のものが記載されている。該発明の製造法は全く溶剤等を使わない、溶融賦型と延伸方法によるため工業的に実施する場合には極めて合理的で無駄のないプロセスとなり、非常に低コストな多孔質中空糸を提供することが出来る。

と小さくなる不満足なものである。更にこの製造法は溶剤及び可塑剤を用いる点で工業的規模で実施する場合、根本的に不利となることは否めない。

本発明者らは、かかる観点から、ポリエチレンより成り、平均微細孔径が 0.5μ 以上と大きく、孔径分布がシャープで透過効率が優れたマイクロ積層構造を有する中空糸膜を溶剤あるいは可塑剤等を全く使用しないで製造する方法について鋭意検討の結果、本発明に到達したものである。

即ち、本発明の要旨とするところは、繊維長方向に配列し、平均的な太さ(\bar{d}_M)が $0.02 \sim 0.3 \mu$ 、かつ平均的な長さ(\bar{L}_M)が $0.5 \sim 3.0 \mu$ のマイクロファイブリルと該マイクロファイブリルに対してほぼ直角に連結し、繊維長方向への平均的な長さ(\bar{L}_L)が $0.1 \sim 1.0 \mu$ の結節部より形成され、平均的な巾(\bar{d}_V)がマイクロファイブリルの太さの $0.3 \sim 5$ 倍で、長さ(\bar{L}_V)と巾の平均的な比が $3 \sim 50$ の範囲にある、短冊状微小空孔

しかし該発明で得られる多孔質中空糸は膜性能は上記の如く、微細孔径の小さなものしか得られず空孔率も小さく膜性能の低いものであり、その用途は非常に狭い範囲に限られるものである。

かかる先行技術より明らかな如く、ポリエチレンより成る多孔質中空糸は種々の方法で製造可能であるが、ポリエチレンを溶剤及び可塑剤等を併用することなく単独で溶融賦型することによつて得られ、かつ平均微細孔径が 0.5μ 以上のポリエチレン製中空糸膜は未だ知られていない。

逆に平均微細孔径が 0.5μ 以上のポリエチレン製中空糸は、現在迄の所では溶剤及び可塑剤を併用する方法のみによつて製造可能であるがこの方法によつて得られた多孔質中空糸の微細孔径分布は広く、又実用孔径は電子顕微鏡視野で観察した孔径の約 $\frac{1}{100}$ 以下の粒子でないと透過しないほど実質的には非常に細かく、空気透過量あるいは水透過量も空孔率の割には以外

が多数存在し、該微小空孔が中空糸内壁面より外壁面へ互いにつながつたマイクロ積層構造を有する多孔質中空糸であつて、水銀ポロシメーターで測定した微小空孔の平均孔径が $0.5 \sim 2 \mu$ 、かつ空孔率が $3.0 \sim 90 Vol\%$ であるポリエチレンから作られた多孔質中空糸に関するものである。更に $1 \sim 15$ のMI値及び少なくとも 0.960 好ましくは $0.965 g/cm^3$ 以上の密度を有する本質的に分枝の少ない高密度ポリエチレンを、ポリマーの融点より約 $20^\circ C$ 以上であり、かつポリマーの融点を約 $80^\circ C$ 以上越えない範囲の温度領域において、中空糸製造用ノズルを用いて紡糸ドラフト $100 \sim 10000$ の範囲で溶融紡糸し、得られた高配向結晶性未延伸中空糸を必要に応じてポリマー融点以下でアニール処理を行つた後、 $40^\circ C$ 以下の温度に保たれた $50 mm$ 以下好ましくは $25 mm$ 以下の延伸区間で、1秒につき 50% 以上の延伸速度でもつて $5 \sim 80\%$ 冷延伸を行い、次いで $80 \sim 125^\circ C$ の温度領域において1段又は多段に熱

延伸を行い、その際冷延伸及び熱延伸を合わせた総延伸量が100～700%の範囲内であり、しかる後に必要に応じて100～125℃の温度領域において熱セットを行うことにより前記マイクロ積層構造及び膜性能を有する多孔質ポリエチレン中空糸を製造する方法に関するものである。

以下本発明を更に詳しく説明する。

本発明において採用するポリエチレンは分枝の少ない高密度ポリエチレンであることが必要であり、ASTM D-1505によつて示された測定法による密度が少なくとも0.960以上好ましくは0.965以上であるポリエチレンの採用が必要である。ポリエチレンはエチレンの重合によつて得られた重合体に対する総称であるが、実質的には採用する重合方法によつて、その物理的・化学的性質が大巾に異なることは周知の事実である。即ち、採用する重合方法、重合条件によつて得られるポリエチレンは極めて分枝の少ない高密度のものから、分枝の量及び枝

長の長短が大巾に異なり、場合によつては結晶性の極めて低い低密度ポリエチレンに至るまで極めて多様な重合体を得られるのであり、ポリマー構造、結晶構造、結晶化速度、結晶化度、耐熱性、耐酸化劣化性等々、実質的には全く別種のポリマーと考えるべきほどの差を有するのである。そして、一般に高密度ポリエチレンと称されるものも重合方法から見れば、いわゆる中圧法及び低圧法の二法より得られたポリエチレンが含まれ、密度的にも約0.940～0.970 g/cm³の広範囲に及んでいる。

本発明はこれらのポリエチレンの中でもとりわけ高い結晶化度を有する分枝の少ない特定の高密度ポリエチレン、即ち密度が少なくとも0.960以上好ましくは0.965 g/cm³以上の高密度ポリエチレンを特定の条件下で熔融賦型し、得られた未延伸中空糸を特定条件下で延伸することにより、前述のマイクロ積層構造をもつ平均微細孔径が0.5～2.0 μmの多孔質中空糸を得ることに成功したものである。即ち、本発明

者らの検討によれば、密度が0.960に満たない高密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンを用いる場合には、本発明の方法に従つて多孔質化を計つた場合においても多孔質構造は全く生成しないか、生成してもその平均微細孔径は0.5 μm以下の微細なものとなり、更に空孔率の割には透水量が小さく、完全には貫通していないインクボトル構造を多数含むと考えられる挙動を示す場合が多いことが認められている。かかるポリマー密度の高低による細孔構造の差は前述の如く、採用するポリエチレンが実質的に別種のポリマーと考えるべき程にポリマー構造特に分枝の量及び枝長が異なり、これが多孔質構造の形成に大きく関与しているものと想定される。

本発明において採用するポリエチレンのMI値は1～15の範囲にあるものが好ましい。MI値はASTM D-1238によつて測定される値であり、最も好ましくは3～7の範囲である。この範囲は特に本発明のマイクロ積層構造を有し、

平均微細孔径が0.5 μm以上の多孔質中空糸膜を安定して製造するのに望ましい範囲であつて、1以下のMI値の高密度ポリエチレンでは熔融粘度が高きに過ぎ、安定した紡糸が行い難く、又15以上のMI値の領域では、紡糸は行い得ても延伸多孔質化の段階における、延伸安定性に著しく劣り満足な取扱いが不可能となることによる。

本発明においては、かかる特定の高密度ポリエチレンを中空糸製造用ノズルを用いて熔融紡糸し、高配向結晶性の未延伸中空糸を製造する。ノズルは二重管構造を有するものが偏肉が少なく望ましいが、馬蹄型、その他の構造を有するものでも差し支えない。二重管構造のノズルにおいては中空糸内部へ中空形態を保持すべく供給する気体の供給は自然吸入であつても又強制吸入であつても差し支えない。しかし、強制吸入を計る場合には、ノズル下においてポリマー吐出スリット口径以上に中空糸径が広がらない方が望ましい。これはノズル下において

中空糸の糸長方向における分子の配向を極力保持するのに効果がある。

本発明の目的とする 0.5μ 以上の平均孔径を有する多孔質ポリエチレン中空糸を安定して得るのに適した紡糸温度は、ポリマーの融点より約 20°C 以上で、ポリマー融点を約 80°C 以上越えない範囲の温度領域に設定するのが望ましい。ポリマーの融点より約 20°C 以上を越えない低温領域で紡糸された未延伸糸は非常に高度に配向結晶化しているが、本発明に従つて後で延伸して多孔質化を計る場合、最大延伸倍率が低く本発明の目的とする 0.5μ 以上の平均孔径を有する多孔質中空糸にはならない。又逆にポリマー融点を 80°C 以上越える高温の領域にて紡糸を行う場合には、膜性能例えば空孔率が大巾に低下するとともに、本発明で目的とする比較的大きな細孔径を有する多孔質中空糸は得られ難い方向となる。

適当な紡糸温度で吐出されたポリマーは、 $100\sim 10000$ の範囲の紡糸ドラフトで引

取るのが望ましい。更に好ましくは $1000\sim 10000$ の範囲である。この際紡糸ドラフトが約 5000 を越える場合には紡糸ノズル直下には $5\sim 30\text{cm}$ の紡糸筒を採用するのが好ましい。又クエンチ風は向流又は併流風とすることが望ましい。

かくして得られた未延伸中空糸は約 20×10^{-3} 以上の複屈折率を有する糸長方向に高度に配向したものであり、中空糸内径は $50\sim 2000\mu\phi$ 、膜厚は $10\sim 100\mu$ であるが糸内径、膜厚は必要に応じて更にこの範囲外まで変更可能である。この未延伸中空糸は、このまま延伸多孔質化に使用しても良いが、ポリマー融点以下、好ましくは 120°C 以下で定長下にアニール処理を行つた後延伸に供しても良い。必要なアニール処理時間は約2分前後で充分である。

延伸は冷延伸に引続き熱延伸を行う二段延伸又は熱延伸を更に多段に分割して行う多段延伸が望ましく冷延伸のみの一段延伸は好ましくな

い。本発明の目的とするマイクロ積層構造を有し、平均孔径が 0.5μ 以上の多孔質中空糸を得るには、とりわけ冷延伸温度は約 40°C 以下 -100°C 以上、望ましくは室温であることが必要で、かつその冷延伸区間はできるだけ短い区間が望ましく、好ましくは 50mm 以下更に好ましくは 25mm 以下の区間である。更にこの低温の短い延伸区間で、1秒につき 50% 以上の延伸速度で処理することが必要である。この短区間での極めて高い延伸速度での冷延伸を採用することは本発明の目的とするマイクロ積層構造を有し、平均孔径が 0.5μ 以上の多孔質ポリエチレン中空糸を製造する上で極めて重要な、必要不可欠な要素である。即ち、高配向結晶性未延伸中空糸はまず冷延伸において結晶構造の破壊が起りマイクロクラッキングが発生し、それが引続く熱延伸工程による熱可塑性延伸にてマイクロボイド積層構造に発達すると考えられ、最初の冷延伸において如何に均一にマイクロクラッキングを発生せしめることができるかが製品の膜性能、

製品の均質性、工程の安定を確保する上で大きな技術ポイントとなる。 50mm 以下更に好ましくは 25mm 以下の短区間で、1秒につき 50% 以上の高延伸速度で冷延伸を実施すると、延伸点は固定され、非常に均一に糸が白化し、それに引続く熱延伸の最高延伸倍率が大巾に向上し、マイクロ積層構造が極めて高度に生成し、平均孔径が極めて大きいかつ孔径分布のシャープなものが得られる。逆に冷延伸区間が 50mm 以上の場合には延伸点が動き易く疵が発生する原因となり糸の白化も均一でなく、延伸されていない透明な部分がゴマシオ状に混ざり、これは単に外観が悪く商品的価値を下げるだけでなく冷延伸に引続く熱延伸の最高延伸倍率が低くなり、結局本発明の目的とする多孔質中空糸は得られない。

第1図は本発明を実施するのに使用する延伸装置の冷延伸部の一例である。第1図で1、2は冷延伸フィードローラでその円周速度は等しく、3、4は冷延伸テークアップローラでその

円周速度は等しく、3、4の円周速度を1、2のそれより早く設定することにより5の中空糸を延伸する。その時図中のAが延伸区間となり、Aの間で中空糸は均一に白化する。

このようにして冷延伸を約5～80%行つた後、次いで80～125℃の温度領域において熱延伸を1段又は多段に行うのが良い。約125℃を越えた領域での延伸では糸は透明化し望ましい多孔質構造は全く得られない。80℃を若干下回る温度領域での熱延伸は必ずしも不都合ではないが、熱延伸温度が低下するにつれて得られる多孔質構造は細くなり、本発明の目的に適さなくなる為望ましくない。熱延伸における延伸倍率は冷延伸及び熱延伸を合せた総延伸量が100～700%の範囲内において選定すべきであり、700%を越える延伸においては延伸時の糸切れが多発し、工程安定性が大幅に低下するため望ましくない。

本発明者らの検討結果によれば、この熱延伸量及び冷延伸及び熱延伸の延伸割合を変化せし

リルと結節部により構成された短冊状の微小空孔8は各結節部を介して積層構造をとっている。9は第2図に於て繊維長方向に伸びたマイクロフィブリルより太い部分であるが、マイクロフィブリルの集合体のように観察されるが、今の所その構造は不明であり、本明細書では一応マイクロフィブリルの集合体と呼ぶことにする。微小空孔の積層構造は第3図のように結節部を介してモデル的に言えば一平面内に繊維長方向へ積層すると同時に、このような構造を有する平面が中空繊維の壁膜の厚み方向に積み重なっていることを意味する。

本発明において得られるポリエチレン多孔質中空糸は、溶剤とか可塑剤が全く残留しない清潔な分離膜であるため、人工肺用気液接触膜や血液から血漿を濾過する血漿分離、血漿蛋白の分画等には特に適した膜であり、これら装置に適用した場合、単位装置当りの大きな膜面積と装置内残血量を最小限に抑えることが可能となり、優れた効果を発揮する。この場合ポリエチ

レンのもつ疎水性は必ずしも問題ではなく、アルコール、逆性石ケン等による通水処理、オゾン酸化処理、アクリル酸、無水マレイン酸、ビニルピロリドン等親水性モノマーのグラフト処理、その他の従来公知の物理的、化学的手段によつて親水化可能であり何ら欠点と考えるには当らない。

更に本発明のポリエチレン多孔質中空糸は、空孔率が大きくガス透過量、あるいは液体透過量が極めて大きいばかりでなく、その特異なマイクロ積層構造、細孔形からくると考えられる目詰りの起りにくいことが特徴となり、例えば無菌無圧エアフィルター、無菌水用フィルター、超純水製造用フィルター、各種溶液、廃液の濾過膜、各種食品工業における濃縮用膜、活性汚泥用散気材、ガス洗滌、吸収、交換、脱気等用気液接触膜等々の種々の物質の分離、濾過、濃縮、精製等に好適である。更に醗酵、培養等における菌体の固定床や中空糸内部に醗酵、香料、薬剤等を封入した固定化醗酵用支持膜や除放材、

めることによつて得られる多孔質中空糸の空孔率、平均孔径等の膜性能を可成り変化せしめることが可能であり、その適正な条件は、多孔質中空糸の用途によつて適宜選択することが出来る。

第2図は後述する実施例1の方法にて得られた本発明の目的とするポリエチレン多孔質中空糸の電子顕微鏡写真である。(中空糸外表面、倍率9000、矢印が繊維長方向)

第3図は第2図の写真を解り易くするために描いたマイクロ積層構造の一平面の模式図である。第3図で6はマイクロフィブリル、7は6のマイクロフィブリルに対してほぼ直角に連結した結節部、8は短冊状微小空孔であり、マイクロフィ

レンのもつ疎水性は必ずしも問題ではなく、アルコール、逆性石ケン等による通水処理、オゾン酸化処理、アクリル酸、無水マレイン酸、ビニルピロリドン等親水性モノマーのグラフト処理、その他の従来公知の物理的、化学的手段によつて親水化可能であり何ら欠点と考えるには当らない。

更には油水分離材、保温材、液膜用支持体等と巾広い適用が可能である。

以下本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明において使用する測定方法は以下に示した方法によつた値である。

- (1) 密度；ASTM D-1505 に準じて測定。
- (2) MI値；ASTM D-1238 に準じて測定。
- (3) 空孔率と孔径分布；カルロエルバ社製水銀ポロシメーター221型を用いて測定。
- (4) N_2 ガス透過量；多孔質中空糸50本をU字型に束ねて中空開口部分をウレタン樹脂で固め、モジュールを作成した。樹脂包埋部の長さは2.5 cm、中空糸有効長は5 cmとした。このモジュールの中空糸内部に窒素で380 mmHgの圧力を25℃で加え、中空糸の壁面を通過して外部にでる窒素の透過量を求めた。膜面積は内径ベースとした。中空糸内径が小さいものは圧損が大きいのでモジュール長さを変えて測定し、圧損等に外挿して真の値を

求めた。100 mlを透過した後サンプリングを行なつた。その透過液の溶質濃度は島津ダブルビーム分光光度計(UV-202)を使用し、254 mμの波長光の吸光度を求めることにより決定した。阻止率の計算は次式によつた。

$$\text{阻止率} = \frac{\text{原液溶質濃度} - \text{透過液溶質濃度}}{\text{原液溶質濃度}} \times 100(\%)$$

(7) 複屈折率

日本光学製偏光顕微鏡を用いて常法により測定した。

(8) 弾性回復率

東洋ボールドウィン社製テンシロン UTM-II型を用いて糸長2 cm、試験速度1 cm/minで測定し、次式により求めた。

$$\text{弾性回復率} = \frac{\left(\frac{50\% \text{伸長}}{\text{時の糸長}} \right) - \left(\frac{50\% \text{伸長後荷重を}}{0 \text{ に返した時の糸長}} \right)}{\left(\frac{50\% \text{伸長}}{\text{時の糸長}} \right) - (\text{伸長前の糸長})} \times 100(\%)$$

求めた。

- (5) 水透過量；上記 N_2 ガス透過量測定と同様にしてモジュールを作成した。中空糸の本数100本、樹脂包埋部4 cm、中空糸有効長9 cmとした。このモジュールをエタノール～水(75/25容積比)の混合溶媒中に30分間浸漬によつて通水親水化処理を行い、イオン交換水で十分に洗浄した。その親水化されたモジュールを乾燥させることなしに外圧下に380 mmHgの水圧を加え、壁面を通じて中空糸内部へ通過した水の単位量を測定した。膜面積は内径をベースとした。

(6) ブルーデキストラン阻止率

(5)で記載したモジュールを用いて、ブルーデキストラン(Pharmacia Fine Chemicals社製、No.2000、分子量200万)0.05 wt%水溶液(原液)を380 mmHgの圧力下、室温下で中空糸の外壁部より溶液を加圧する外圧法により透過

実施例1

密度0.968 g/cm³、メルトインデックス5.5の高密度ポリエチレン(三井石油化学株式会社製、ハイセックス2208J)を吐出口径が25 mm、円環スリット巾が1.5 mmの二重管造を有し、吐出断面積が0.754 cm²の中空糸賦型用紡糸口金を用い、自吸式で空気を導入し紡糸温度170℃、吐出線速度1.05 cm/minで紡糸し、温度が20℃、速度が3.0 m/sの向流冷却風で冷却し、巻取速度400 m/min、紡糸ドラフト3809で巻取つた。得られた未延伸中空糸の寸法は内径230 μ、膜厚27 μであり、複屈折率Δnは33×10⁻³、弾性回復率は32%であつた。

この未延伸中空糸を110℃に加熱されたローラ上を定長下に通過せしめてローラ接触時間120秒でアニール処理を行つた。このアニール処理された未延伸中空糸のΔnは34×10⁻³、弾性回復率は35%であつた。さらにこのアニール処理糸を、室温に保持された第1図に示し

た冷延伸装置で30%冷延伸を行なつた。この時延伸区間(A)は7mmであり、この部分の延伸速度は1秒につき214%であつた。この冷延伸に引続いて110℃に加熱した加熱面中で総延伸量が400%になる迄ローラ間熱延伸を行ない、さらに110℃に加熱した加熱面中で20秒間熱セットを行い、連続的に多孔質中空糸の製造を行なつた。得られた多孔質ポリエチレン中空糸は結局未延伸糸に対して5.0倍に延伸されており、内径179 μ 、膜厚25 μ の、白化度の極めて均質な中空糸であつた。又水銀ボロシメーターによる平均孔径は0.82 μ 、空孔率は73.4%と極めて多孔質化度が大きいものであり、N₂ガス透過量は 1.3×10^{-8} g/m² hr 760 mm Hg、透水量は3200 g/m² hr 760 mm Hgと極めて大きいものであつた。更にこの多孔質ポリエチレン中空糸のブルーデキストラン阻止率は50%であつた。

第2図はこの多孔質ポリエチレン中空糸の電子顕微鏡写真(倍率9000)である。この写

真から測定した、この中空糸の平均的なマイクロフィブリルの長さ(\bar{L}_M)は約1.5 μ 、平均的なマイクロフィブリルの太さ(\bar{d}_M)は約0.1 μ 、結節部の平均的繊維軸方向の長さ(\bar{L}_K)は0.6 μ であり、微小空孔の平均的な巾(\bar{d}_V)は0.12 μ 、微小空孔の長さとの巾の比は約12であつた。又得られた多孔質ポリエチレンの複屈折率 Δn は 3.7×10^{-3} と繊維長方向の配向度は非常に高いものであつた。

比較例1

実施例1で得られた未延伸中空糸を用いて、実施例1と同様にアニール処理を行つた後、30%冷延伸を行つた。この時冷延伸の区間は1000mmで、その区間での延伸速度は1秒間につき1.5%であつた。この冷延伸に引続いて、実施例1と延伸倍率が変わる以外は同様にして熱延伸及び熱セットを行ない多孔質ポリエチレン中空糸を得た。但し、この場合、総延伸量が250%を越えると糸切れが発生し安定に巻取ることが全く不可能であつた。安定に延伸できる最高

の延伸倍率 3.2 倍 で得た多孔質ポリエチレン中空糸は以下に示した特性をもつていた。

水銀ボロシメーターで測定した平均孔径は0.40 μ で、空孔率は51%であり、本発明の目的とする平均孔径より相当細かい孔径を保有する多孔質中空糸であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造法において、短かい区間での冷延伸を実施するために使用できる装置の概略図であり、第2図は本発明の多孔質ポリエチレン中空糸の外表面部分の電子顕微鏡写真である。

第3図は本発明の多孔質ポリエチレン中空糸のマイクロ積層構造を示した模式図である。

第1図において1および2…冷延伸フィードローラ、3および4…冷延伸テークアップローラ、5…中空糸

第3図において6…マイクロフィブリル、7…結節部、8…微小空孔、9…マイクロフィブリル集合体

図 1

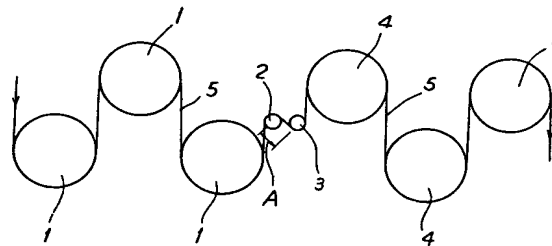


図 2

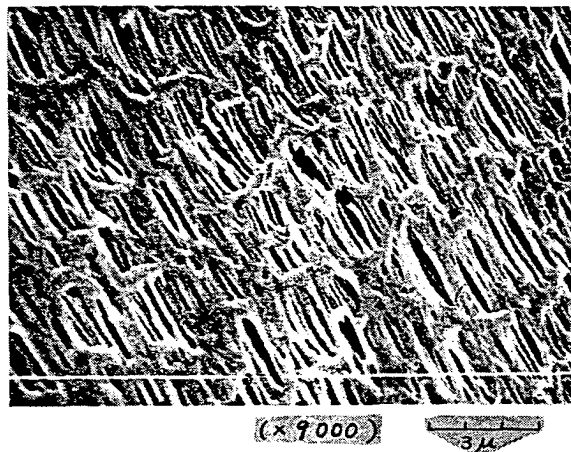


図 3

